

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-214164

(43)Date of publication of application : 07.08.2001

(51)Int.Cl. C10B 27/00
B01D 53/14
C10K 1/10

(21)Application number : 2000-025171

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 02.02.2000

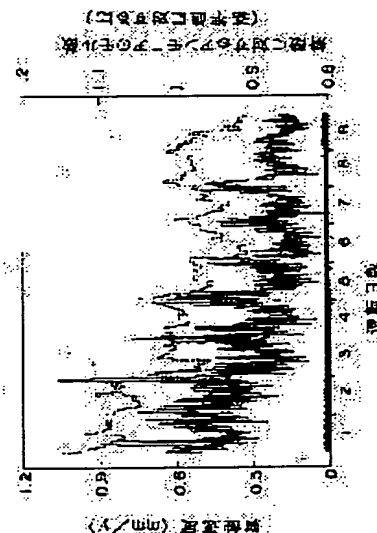
(72)Inventor : MIYAJI MOTOHISA
AKAI KAZUTAKA
MATSUSHIGE ARIYOSHI
OTANI HIDEAKI
MIYAZAWA MASAZUMI
OTSU TAKAO

(54) METHOD OF RECOVERING AMMONIA IN COKE OVEN GAS

(57)Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of recovering ammonia in coke oven gas which inhibits corrosion of an equipment.

SOLUTION: The method of recovering ammonia in coke oven gas comprises introducing the coke oven gas into ammonia recovering equipment in which an absorption tower and a steam distillation tower are installed and an absorption liquid is cycled between the both towers, contacting the absorption liquid with the coke oven gas in the absorption tower to absorb the ammonia in the gas into the absorption liquid, steam distilling the absorption liquid in the steam distillation tower and obtaining ammonia water from the top of the distillation tower and recovering the absorption liquid from the bottom thereof. The method comprises measuring a rate of the corrosion of an equipment material due to the ammonia water and on the basis of the measured results, controlling an amount of cycling of the absorption liquid into the absorption tower.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.08.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-214164

(P2001-214164A)

(43) 公開日 平成13年8月7日 (2001.8.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-リ-ド* (参考)
C 1 0 B 27/00		C 1 0 B 27/00	Z 4 D 0 2 0
B 0 1 D 53/14	1 0 2	B 0 1 D 53/14	1 0 2 4 H 0 6 0
	1 0 3		1 0 3
C 1 0 K 1/10		C 1 0 K 1/10	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-25171(P2000-25171)

(22) 出願日 平成12年2月2日 (2000.2.2)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 宮地 源久

香川県坂出市番の州町1番地 三菱化学株式会社坂出事業所内

(72) 発明者 赤井 一隆

香川県坂出市番の州町1番地 三菱化学株式会社坂出事業所内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 暁可

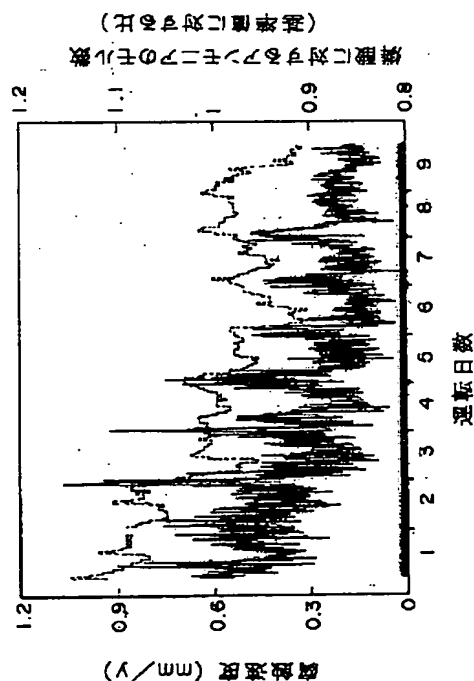
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コークス炉ガス中のアンモニアの回収方法

(57) 【要約】

【課題】 コークス炉ガス中のアンモニアを回収するに際し、装置の腐蝕を抑制する。

【解決手段】 コークス炉ガスを、吸収塔と水蒸気蒸留塔を備えていて両塔間を吸収液が循環するアンモニア回収装置に導き、吸収塔でコークス炉ガスと吸収液とを接触させてコークス炉ガス中のアンモニアを吸収液に吸収させ、この吸収液を水蒸気蒸留塔で水蒸気蒸留して、塔頂からアンモニア水を取得し、塔底から吸収液を回収して吸収塔に循環するアンモニアの回収方法において、得られたアンモニア水による装置材料の腐蝕速度を測定し、その測定結果に基づいて吸収塔への吸収液の循環量を制御する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 コークス炉から発生したコークス炉ガスを、吸収塔と水蒸気蒸留塔を備えたアンモニア回収装置に導き、吸収塔でコークス炉ガスと吸収液とを接触させてコークス炉ガス中のアンモニアを吸収液に吸収させ、この吸収液を水蒸気蒸留塔に供給して水蒸気蒸留し、塔頂からアンモニア及び水を含む蒸気を留出させ、塔底から吸収液を回収して吸収塔に循環するコークス炉ガス中のアンモニアの回収方法において、水蒸気蒸留塔の塔頂から留出したアンモニア及び水を含む蒸気を凝縮させて得たアンモニア水による装置材料の腐蝕速度を測定し、その測定結果に基づいて吸収塔への吸収液の供給量を制御することを特徴とする方法。

【請求項 2】 装置材料の腐蝕速度を電気化学的測定法により測定することを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 装置材料の腐蝕速度が 0.5 (mm/年) 以下となるように吸収塔への吸収液の供給量を制御することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の方法。

【請求項 4】 吸収液が磷酸アンモニウムであることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】 吸収液を pH 4.5～5.5 で吸収塔に導入してアンモニアを吸収させ pH 7.3～8.2 で吸収塔から拔出して水蒸気蒸留塔に供給することを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】 コークス炉ガスが、脱硫工程を経てその硫化水素の含有量を低減させたものであることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、石炭をコークス炉で乾留してコークスを製造する際に副生する、コークス炉ガス中のアンモニアの回収方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 コークス炉から発生するコークス炉ガスの主成分は、水素、メタン、一酸化炭素などであるが、他にタール分や粗軽油分、アンモニア、硫化水素、シアン化水素その他多数の成分が含まれている。コークス炉から発生したコークス炉ガスは、先ずこれに水を噴射して冷却し、タール分を除去する脱タール工程に付される。この脱タール工程を経たコークス炉ガスは、通常は硫化水素を除去する脱硫工程を経たのち、アンモニアを除去する脱アンモニア工程、及び粗軽油分を除去する工程を順次経て燃料その他の用途に供されている。

【0003】 コークス炉ガス中のアンモニアの除去は各種の方法により行ない得るが、その代表的方法の一つに、コークス炉ガスを吸収塔と水蒸気蒸留塔とを備えており、吸収液が両塔間を循環するようになっているアンモニア回収装置に導き、吸収塔でコークス炉ガスと吸収液とを接触させてコークス炉ガス中のアンモニアを吸収液中に吸収させ、この吸収液を水蒸気蒸留塔で水蒸気蒸

留して、塔頂からアンモニア及び水を含む蒸気を留出させ、塔底から吸収液を回収して吸収塔に循環する方法がある。水蒸気蒸留塔の塔頂から留出したアンモニア及び水を含む蒸気を凝縮させて得たアンモニア水は、通常は精留塔で蒸留精製して液体アンモニアとする。吸収液としては上記の工程でアンモニアを吸収・放出し得る種々のものを用い得るが、通常は磷酸アンモニウム水溶液が用いられている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上記のアンモニア回収プロセスでは、水蒸気蒸留塔で大量の水蒸気を消費するので、その消費量をできるだけ節減するように運転することが望まれている。水蒸気蒸留塔での水蒸気消費量の節減は、場合によっては水蒸気蒸留塔の塔頂から留出する蒸気を凝縮させて得られる、アンモニア水の濃度を高めるという副次的効果も期待できる。水蒸気蒸留塔での水蒸気消費量を低減させる最も簡単な方法は水蒸気蒸留に供する吸収液量を減少させることである。そのためには、吸収塔の塔頂から流出するコークス炉ガス中のアンモニア含有量、及び塔底から流出する吸収液の磷酸とアンモニアの比率が許容限度を越えない範囲で、水蒸気蒸留塔から吸収塔に循環される吸収液量を減少させればよい。しかしながら吸収塔に循環される吸収液量を減少させると、水蒸気蒸留塔の塔頂から留出した蒸気を凝縮させる凝縮器やアンモニア水タンク、さらにはアンモニア水の移送用導管などの腐蝕が著るしく増加することが判明した。水蒸気蒸留塔の塔頂から得られるアンモニア水は種々の不純物含有していることが考えられるので、装置はこれを考慮して耐蝕性の材料、例えば SUS304 で製作されているが、吸収塔に循環される吸収液量を減少させると、意外にも装置が著るしく腐蝕されるようになる。これは吸収液の循環量を減少させると、吸収液単位量当りのアンモニアの吸収量が増加し、その結果、吸収液の pH が上昇するので、コークス炉ガス中の硫化水素やシアン化水素その他の酸性物質が吸収液中に吸収され易くなることによるものと考えられる。すなわち脱硫を行わないコークス炉ガス中には勿論のこと、通常の工業的脱硫を行ったコークス炉ガス中にも、相当量の硫化水素が含まれているし、また特に除去しない限りシアン化水素も常に含まれている。従って吸収液が多量のアンモニアを吸収してその pH が上昇すると、吸収液中に吸収されるこれらの酸性物質の量が増加する。吸収された酸性物質は水蒸気蒸留塔でアンモニアと共に放出されてアンモニア水に混入し、アンモニア水による装置の腐蝕を引き起すものと考えられる。また、吸収液はコークス炉ガス中の種々の物質を吸収していてその組成が複雑であり、かつ組成が常に変動している。そして、本発明者らの検討によれば、吸収液へのコークス炉ガス中の酸性物質の吸収は、吸収液の組成にも依存しているようである。

【0005】従って吸収液のpHを制御するだけでは、水蒸気蒸留塔の塔頂から得られるアンモニア水による装置の腐蝕を十分に制御することはできない。従って本発明は、水蒸気蒸留塔の塔頂から得られるアンモニア水による装置の腐蝕を制御しつつ、吸収塔に循環される吸収液の量を低減させる方法を提供しようとするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、コークス炉から発生したコークス炉ガスを、吸収塔と水蒸気蒸留塔を備えたアンモニア回収装置に導き、吸収塔でコークス炉ガスと吸収液とを接触させてコークス炉ガス中のアンモニアを吸収液に吸収させ、この吸収液を水蒸気蒸留塔に供給して水蒸気蒸留し、塔頂からアンモニア及び水を含む水蒸気を留出させ、塔底から吸収液を回収して吸収塔に循環することによりコークス炉ガス中のアンモニアを回収するに際し、水蒸気蒸留塔の塔頂から留出したアンモニア及び水を含む蒸気を凝縮させて得たアンモニア水による装置材料の腐蝕速度を測定し、その測定結果に基づいて吸収塔への吸収液の供給量を制御することにより、装置の腐蝕を抑制しつつ吸収塔に循環される吸収液の量を低減させることができる。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明では、水蒸気蒸留塔の塔頂から得られるアンモニア水による装置材料の腐蝕速度を測定し、この測定結果を指標として吸収塔に循環する吸収液量を制御する。すなわち腐蝕速度が許容範囲内であれば、吸収塔から流出するコークス炉ガス中のアンモニア含有量、及び吸収液の濃度とアンモニアとの比率が許容範囲を越えない範囲で、吸収塔に循環させる吸収液量を減少させ、もって水蒸気蒸留塔での水蒸気の消費量を減少させる。逆に測定された腐蝕速度が許容範囲を越えていれば、吸収塔に循環させる吸収液量を増加させて、水蒸気蒸留塔での水蒸気消費量の犠牲において装置の腐蝕速度を低下させる。通常は装置材料の腐蝕速度が0.5 [mm/年] 以下となるように吸収塔に供給される吸収液量を制御する。腐蝕速度が0.01~0.3 [mm/年]、特に0.03~0.1 [mm/年] となるように吸収塔に吸収液を供給するのが好ましい。

【0008】装置材料の腐蝕速度の測定は、オンラインで腐蝕速度を測定できる電気化学的測定法、例えば直線分極抵抗法、インピーダンス法、電気化学ノイズ法などによるのが好ましい。これらの腐蝕速度の測定法はいずれも公知である。例えば直線分極抵抗法に関しては「The Range of Validity of the Linear Polarization Method for Measurement of Corrosion Rates」(R. L. Leroy, Corrosion, 29, 272 (1973)), インピーダンス法に関しては「Impedance Spe

ctroscopy」(J. Ross Macdonald, John Wiley & Sons, New York 1987)、電気化学的ノイズ法に関しては特開平9-297117にそれぞれ記述されている。本発明において、これらの方法により装置材質の腐蝕速度を測定する具体的態様の1例について説明すると、例えば直線分極抵抗法では、水溶液中で2個の同一の電極間に、振幅±20mVの図2(A)で示す矩形波電圧を印加すると、図2(B)で示す応答電流 I_a 、 I_b が流れるので、これから電極の腐蝕速度を下式により算出できる。

【0009】

$$\text{【数1】 } R_s = 40 \text{ mV} / I_a$$

$$R_s + 2R_{ct} = 40 \text{ mV} / I_b$$

$$LPRCR = (SG \times MC) / (R_{ct} \times A)$$

【0010】ここで R_s : 溶液抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

R_{ct} : 電荷移動抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

LPRCR : 腐蝕速度 (mm/年)

SG : Stern Geary 定数 (V)

MC : Material 定数 = $10 \times 3600 \times 24 \times 365 \times M / Z \times D \times F$

M : 電極金属の原子量

Z : イオン価数

D : 電極金属の密度 (g / cm^3)

F : ファラデー定数 (96500C)

A : 電極面積 (cm^2)

【0011】この方法により装置の腐蝕速度を測定するには、測定対象の装置と同一材質の2個の同形同大の電極を測定対象の装置の近傍に設置して、その腐蝕速度を測定すればよい。また、電気化学ノイズ法では、水溶液中に3個の同じ大きさの電極を設置し、各電極間に電圧計及び電流計を設置し、腐蝕に伴う電気化学反応により各電極間に発生する微小なゆらぎ電圧、電流を1秒周期で500点測定する。この500点の測定値から次式により腐蝕速度を算出する。

【0012】

$$\text{【数2】 } ERN = (\sigma_v / \sigma_i)$$

$$ENCR = (SG \times MC) / (ERN \times A)$$

【0013】ここでERN : 抵抗ノイズ (Ω)

σ_v : 計算に用いた多数の電圧測定値の標準偏差

σ_i : 計算に用いた多数の電流測定値の標準偏差

ENCR : 腐蝕速度 (mm/年)

SG : Stern Geary 定数 (V)

MC : Material 定数 = $10 \times 3600 \times 24 \times 365 \times M / Z \times D \times F$

M : 電極金属の原子量

Z : イオン価数

D : 電極金属の密度 (g / cm^3)

F : ファラデー定数 (96500C)

A : 電極面積 (cm^2)

【0014】この方法により装置の腐蝕速度を測定する

場合も、測定対象の装置と同一材質の 3 個の同形同大の電極を測定対象の装置の近傍に設置して、その腐蝕速度を測定すればよい。本発明方法によりコークス炉ガス中のアンモニアを回収する代表的なプロセスを図 1 に示す。図 1 において、コークス炉で発生したコークス炉ガスは脱タール工程を経たのち、通常は更に脱硫工程を経て、導管 1 から吸収塔 2 の下部に導入され、導管 3 を経て塔上部に供給される吸収液と向流で気液接触したのち、塔頂部から導管 4 を経て拔出される。コークス炉ガスと接触してアンモニアを吸収した吸収液は、吸収塔の塔底から拔出され、導管 5 を経て水蒸気蒸留塔 6 の上部に供給される。吸収液としては通常は磷酸としての濃度が 30 重量%前後、例えば 28~32 重量%の磷酸アンモニウム水溶液が用いられる。吸収液は pH 5 前後、例えば pH 4.5~5.5 で吸収塔に供給され、pH 7~8.5、好ましくは pH 7.3~8.2 で吸収塔から拔出される。吸収液によるアンモニアの吸収は温度が低いほど吸収効率が良いので、通常は吸収塔から拔出される吸収液の温度が 30~55℃、好ましくは 35~50℃となるように、吸収塔に供給される吸収液及びコークス炉ガスの温度を制御する。なお、吸収液の温度の設定に際しては、吸収液からの磷酸アンモニウムの析出が起らないように注意することが重要である。吸収液の磷酸に対するアンモニアのモル比が高いほど、また温度が低いほど磷酸アンモニウムの析出が起り易くなる。

【0015】水蒸気蒸留塔の下部には導管 7 を経て水蒸気が供給され、塔内を流下する吸収液からアンモニアを放出させる。放出されたアンモニアは水蒸気と共に水蒸気蒸留塔の頂部から導管 8 を経て拔出され、凝縮器 9 で凝縮してアンモニア水となり、貯槽 10 に流入する。一方、水蒸気蒸留塔の塔底の吸収液は導管 3 を経て拔出し、冷却したのち吸収塔 2 に循環される。貯槽 10 のアンモニア水は導管 11 を経て精留塔 12 に供給され、液体アンモニアに精留される。なお、図 1 は単にフローを示すためのものであり、加熱、冷却や、エネルギーの有効利用のための熱交換関係などは省略されている。例えば吸収塔 2 から拔出された吸収液は、水蒸気蒸留塔 6 の凝縮器 9 の冷媒として用いて昇温させたのち、水蒸気蒸留塔に供給するようにすることができる。

【0016】本発明では水蒸気蒸留塔の塔頂から留出した蒸気が凝縮して生成したアンモニア水が接触する装置のうち、腐蝕し易い任意の部分の装置材料の腐蝕速度を測定し、その測定値に基づいて吸収塔への吸収液の循環量を制御することにより、当該部分の腐蝕を抑制することができる。通常は凝縮器 9 から貯槽 10 の部分で腐蝕速度を測定する。なお、腐蝕速度の測定は 1 個所に限られるものではなく、複数個所で行ってもよい。例えば凝縮器 9 の上部及び下部、並びに貯槽 10 など複数個所で腐蝕速度を測定し、最も大きな腐蝕速度を示した個所の測定値に基づいて吸収液の循環量を制御するようにする

のも好ましい。

【0017】

【実施例】図 1 に示すような吸収塔と水蒸気蒸留塔を有し、吸収液が両塔間を循環するようになっているアンモニア回収装置に、脱硫後のコークス炉ガスを導入してアンモニアの回収を行った。吸収液は磷酸アンモニウムであり、pH 4.5~5.5 で吸収塔に供給し、pH 7.3~8.2 で吸収塔から拔出した。拔出時の温度は 42~48℃であった。吸収塔に導入されるコークス炉ガスのアンモニア含有量は 7~12 g/Nm³ であり、硫化水素の含有量は 0.6~1.1 g/Nm³ であった。

【0018】水蒸気蒸留塔の塔頂から留出した蒸気を凝縮器で凝縮させて得たアンモニア水による装置材料の腐蝕速度を、凝縮器で直線分極抵抗法及び電気化学ノイズ法により測定し、その測定値に基づいて吸収液の循環量を制御した。9 日間の運転結果を図 3 に示す。なお、導入するコークス炉ガス中のアンモニア含有量が増加すると、これに応じて吸収液の循環量も増加させなければならないので、図 3 では腐蝕速度と、拔出し吸収液中の磷酸 1 モルに対するアンモニアのモル数の基準値に対する比を表示してある。これは吸収塔では導入されたアンモニアの殆んど全量が吸収されるので、導入されるコークス炉ガス中のアンモニア含有量が一定、すなわち吸収塔に導入されるアンモニア量が一定ならば、吸収液の循環量が多いほど拔出し吸収液中の磷酸 1 モルに対するアンモニアのモル数が小さくなるので、磷酸 1 モルに対するアンモニアのモル数は、コークス炉ガス中のアンモニア濃度が一定のときの吸収液の循環量と直接に関連しているからである。なお腐蝕速度は、直線分極抵抗法と電気化学ノイズ法とほぼ同一であったので、図 3 には電気化学ノイズ法の測定値を表示してある。

【0019】図 3 から、拔出し吸収液中の磷酸 1 モルに対するアンモニアのモル数の変化と、腐蝕速度の変化とは同じ傾向を示しており、アンモニアのモル数が小さい、すなわち吸収液の循環量が多いと腐蝕速度が小さくなる傾向が明瞭に読みとれる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】コークス炉ガス中のアンモニアを回収するプロセスの 1 例のフローシートである。

【図 2】直線分極抵抗法における矩形波電圧の印加（図 2 (A)）と、これにตอบสนองして流れる電流（図 2 (B)）との関係を模式的に示す図である。

【図 3】吸収塔への吸収液の循環量と腐蝕速度との関係の 1 例を示す図である。左側の縦軸は腐蝕速度であり、右側の縦軸は吸収塔から拔出される吸収液中の磷酸 1 モルに対するアンモニアのモル数の基準値に対する比である。

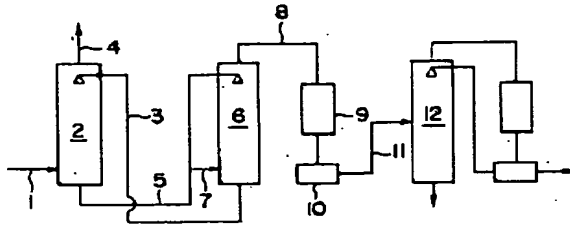
【符号の説明】

- 1 コークス炉ガス導入管
- 2 吸収塔

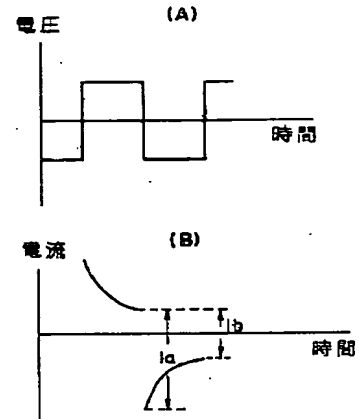
- 3 吸収液供給管
4 コークス炉ガス流出管
5 吸収液抜出管
6 水蒸気蒸留塔
7 水蒸気導入管

- 8 蒸気抜出管
9 凝縮器
10 アンモニア水貯槽
11 アンモニア水抜出管
12 精留塔

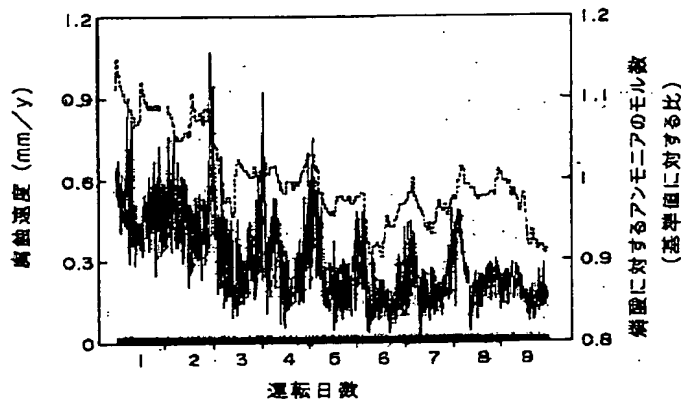
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

- (72)発明者 松繁 有芳
香川県坂出市番の州町1番地 三菱化学株
式会社坂出事業所内
(72)発明者 大谷 英明
香川県坂出市番の州町1番地 三菱化学株
式会社坂出事業所内

- (72)発明者 宮澤 正純
岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化学
株式会社水島事業所内
(72)発明者 大津 孝夫
岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化学
株式会社水島事業所内

Fターム(参考) 4D020 AA09 BA11 BB03 DB06 DB08
DB11
4H060 AA01 BB02 BB23 CC01 DD21
FF04 FF13